

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JULY 27, 2001  
BSKB, LLA  
(703) 205-8000  
2185-0558 P  
4 of 4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 4月27日

出願番号  
Application Number:

特願2001-132009

出願人  
Applicant(s):

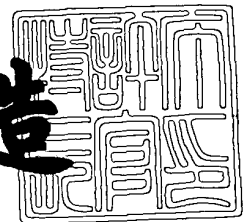
住友化学工業株式会社



2001年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3056437

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152852

【提出日】 平成13年 4月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 81/06  
B05D 1/30  
H05K 1/30

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 岡本 敏

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 平川 学

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁性樹脂溶液組成物、それを用いた多層プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族液晶ポリエステル、芳香族液晶ポリエステルを溶解し得る有機溶剤、フィラーを含有してなる絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項 2】

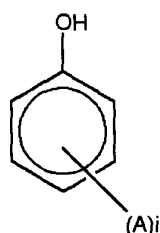
芳香族液晶ポリエステルが、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%からなる芳香族液晶ポリエステルである請求項1記載の絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項 3】

芳香族液晶ポリエステルが、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰返し構造単位10～35mol%からなる請求項1記載の絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項 4】

有機溶剤が、下記一般式 (I)



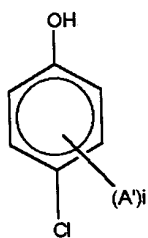
..... (I)

(式中、Aはハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を、 $i$ は1～5の整数値を表す。 $i$ が2以上の場合は複数あるAは互いに同一であっても異なってもよい)

で表されるフェノール化合物を30重量%以上含有する溶剤である請求項1～3記載の絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項5】

有機溶剤が、下記一般式 (II)



..... (II)

(式中、A' は水素原子、ハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を、 $i$ は1～4の整数値を表す。 $i$ が2以上の場合は複数あるA' は互いに同一であっても異なってもよい)

で表されるフェノール化合物を30重量%以上含有する溶剤である請求項1～3記載の絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項6】

フィラーが、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のシリカである請求項1～5記載の絶縁性樹脂溶液組成物。

【請求項7】

配線パターンを有する基材上に形成された請求項1～6記載の絶縁性樹脂溶液組成物からなる絶縁層、および該配線パターンと電気的に接続するように該絶縁層上に形成された別の配線パターンを具備してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項8】

配線パターンを有する基材上に請求項1～6記載の絶縁性樹脂溶液組成物からなる絶縁層を形成し、該配線パターンと電気的に接続するように該絶縁層上に別の

配線パターンを形成せしめることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁性樹脂溶液組成物、及びそれを用いた多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用電子機器の小型・軽量化のための高密度実装に対する要求が一段と高まっている。これに伴い、配線板の多層化、配線ピッチの狭幅化、ビアホールの微小化、ICパッケージの多ピン化等が進められている。それに伴い、配線板に用いられる絶縁材料の低熱膨張性、導体回路形成前後における寸法変化がないことへの要求レベルが高度になってきている。

【0003】

熱可塑性の芳香族液晶ポリエステルフィルムは、優れた耐熱性、低吸湿性、耐薬品性、および電気特性（低誘電性）を有しているため、プリント配線板等の層間絶縁膜として開発が進められている。

【0004】

従来、熱可塑性の芳香族液晶ポリエステルフィルムを層間絶縁膜として用いる場合、芳香族液晶ポリエステルの融点近傍温度で、加熱圧着して多層化する、あるいは接着剤層を設けて貼り付けるなどの方法が検討されてきた。

しかしながら、熱可塑性の芳香族液晶ポリエステルは融点が300℃近傍と高く、一般的に使用されているエポキシ樹脂をベース材料にしたコア基板が200℃以上の温度で分解が始まる為、積層（多層化）する際、コア材へダメージを与えると問題があり、また接着剤層を設けて貼り付ける場合には、接着剤層を設けることにより性能が低下するなどの問題があった。

さらに、芳香族液晶ポリエステルフィルムは、押し出し法やインフレーション法などにより一旦熔融された後、成形されるため、得られたフィルムは分子配向由来の異方性を有し、寸法安定性が劣るという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、容易に低温で多層化することが可能で、しかも異方性が小さいため寸法安定性に優れた絶縁性樹脂を製造し得る絶縁性樹脂溶液組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記したような問題がない絶縁性樹脂溶液組成物を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族液晶ポリエステルを有機溶剤に溶解させた溶液にフィラーを含有してなる絶縁性樹脂溶液組成物が、異方性が小さいため寸法安定性にも優れた絶縁性樹脂を製造し得ること、また容易に低温で多層化することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、芳香族液晶ポリエステル、芳香族液晶ポリエステルを溶解し得る有機溶剤、フィラーを含有してなる絶縁性樹脂溶液組成物を提供するものである。

【0008】

本発明において用いられる液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルであり、例えば、

(1) 芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、

(2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸からなるもの、

(3) 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、

(4) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させたもの、

などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用してもよい。

【0009】

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、カルボキシル基が、酸塩化物、酸無水物などの反応活性が高く、ポリエステルを生成する反応を促進するような誘導体となっているもの、カルボキシル基が、アルコール類やエチレングリコールなどとエステルを形成しており、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。

またフェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えば、フェノール性水酸基が、カルボン酸類とエステルを形成しており、エステル交換反応によりポリエステルを生成するような誘導体となっているものが挙げられる。

【0010】

また、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸は、エステル形成性を阻害しない程度であれば、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、アリル基などで置換されていてもよい。

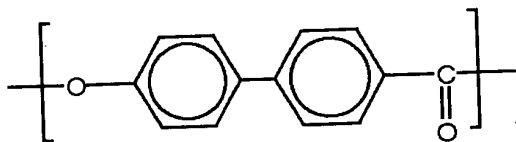
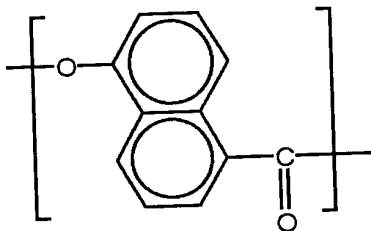
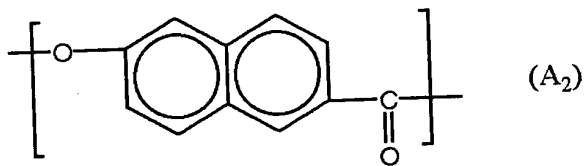
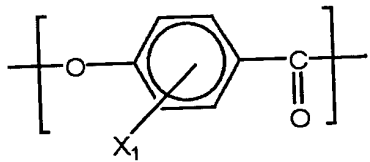
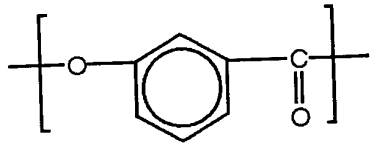
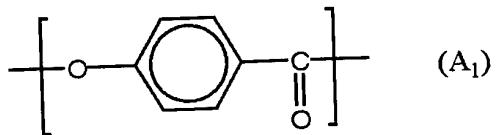
【0011】

該液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては、下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】

芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

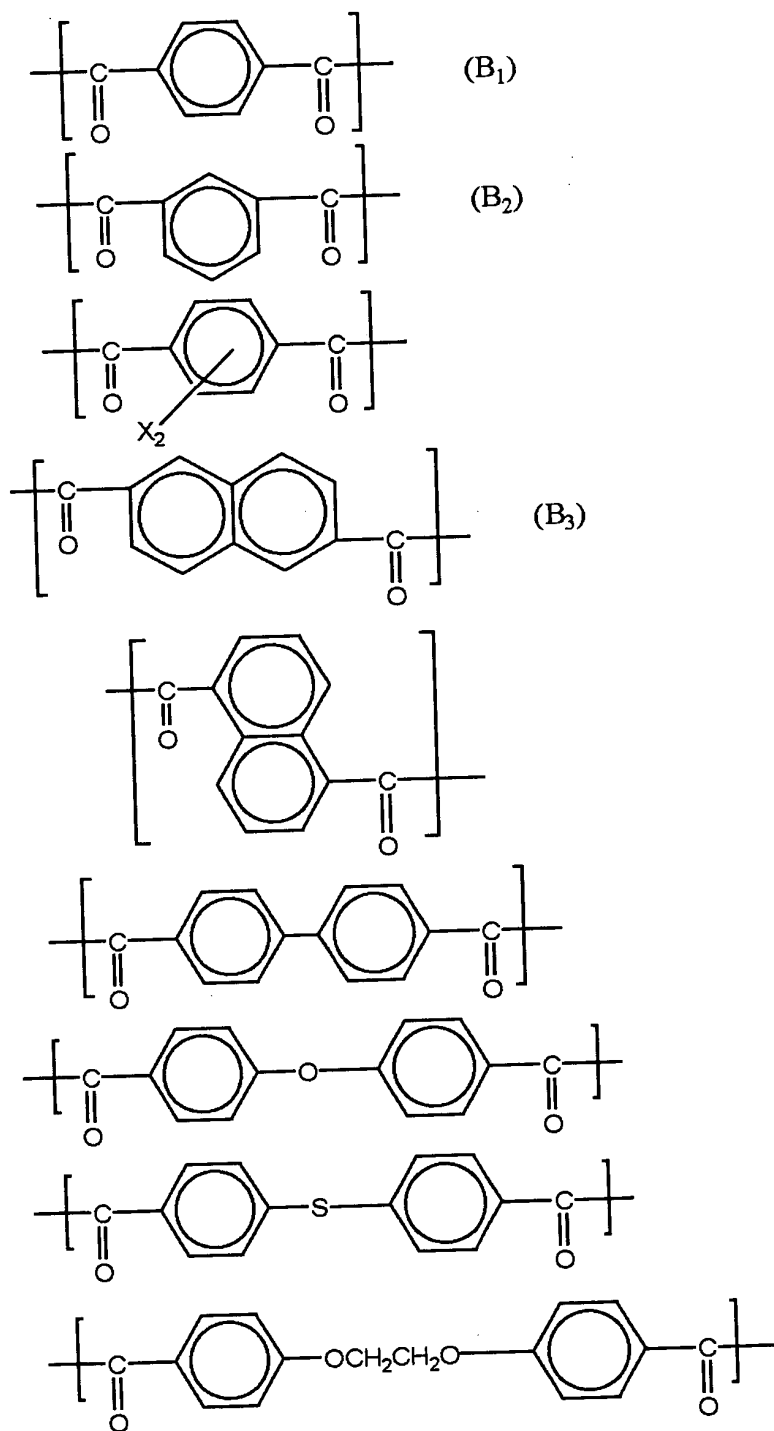




(式中、 $\text{X}_1$ はハロゲン原子またはアルキル基を表す。)

【0013】

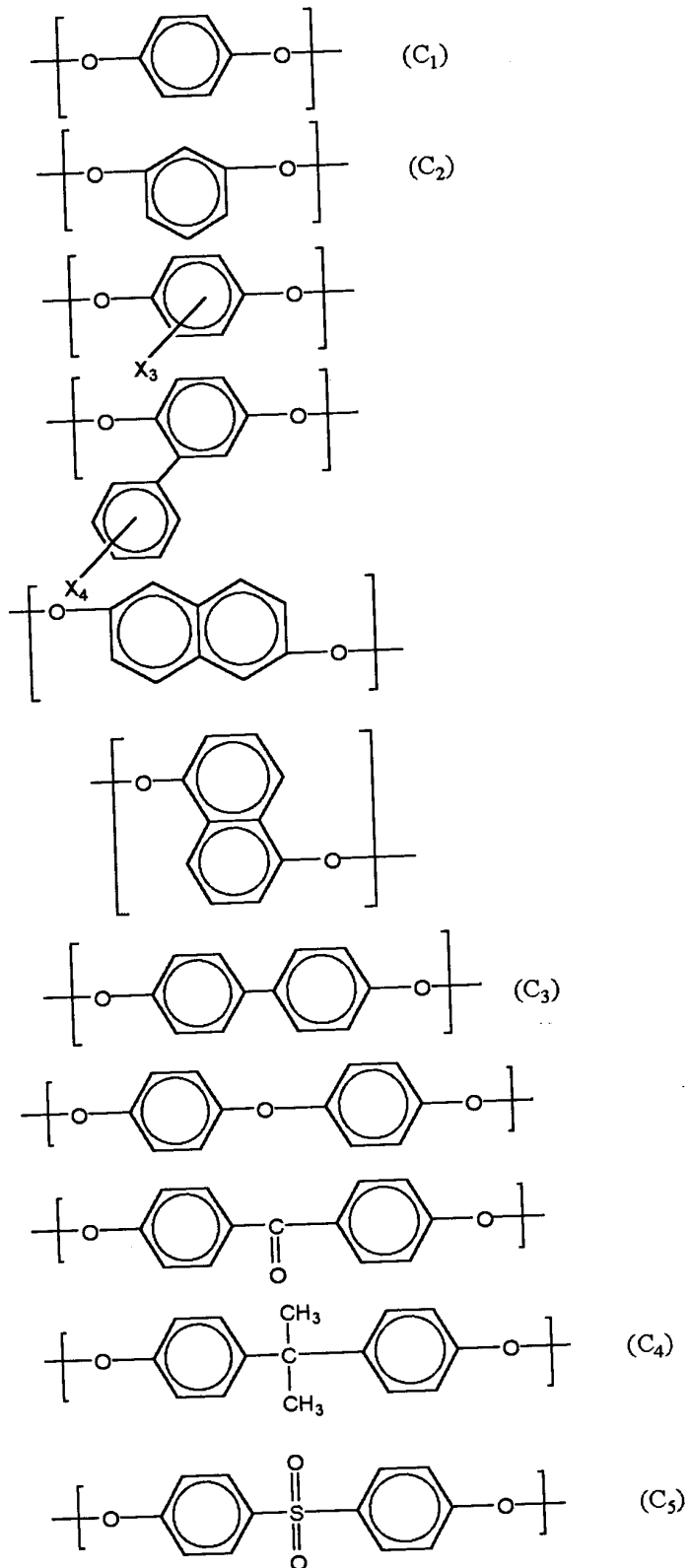
芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：



(式中、X<sub>2</sub>はハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を表す。)

【0014】

芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位：



(式中 $X_3$ は、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を示し、 $X_4$ は、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表す)

なお上の $X_1 \sim X_4$ において、アルキル基としては炭素数1～10のアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数6～20のアリール基が好ましい。

#### 【0015】

耐熱性、機械物性のバランスから芳香族液晶ポリエステルは、前記 $A_1$ 式で表される繰り返し単位を少なくとも30モル%含むことが好ましい。  
繰り返し構造単位の組み合わせとしては、例えば、下記(a)～(f)が挙げられる。

(a) : ( $A_1$ )、( $B_2$ )、( $C_3$ )、または、( $A_1$ )、( $B_1$ )と( $B_2$ )の混合物、( $C_3$ )。

(b) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_1$ )に置き換えたもの。

(c) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_2$ )に置き換えたもの。

(d) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_4$ )に置き換えたもの。

(e) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $C_3$ )の一部または全部を( $C_4$ )と( $C_5$ )の混合物に置き換えたもの。

(f) : (a)の構造単位の組み合わせのものにおいて、( $A_1$ )の一部を( $A_2$ )に置き換えたもの。

#### 【0016】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルとしては、液晶性発現の観点で、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールAおよびビスフェノールSからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸、イソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単

位10～35mol%からなることが好ましい。

【0017】

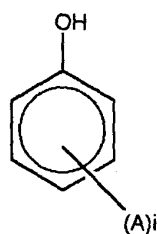
本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルとしては、耐熱性の観点で、*p*-ヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し構造単位30～80mol%、ヒドロキノンおよび4,4'-ジヒドロキシビフェニルからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%、テレフタル酸およびイソフタル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物に由来する繰り返し構造単位10～35mol%からなることが好ましい。

【0018】

本発明に用いる芳香族液晶ポリエステルの合成方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報に記載の方法等が挙げられる。

【0019】

本発明の芳香族液晶ポリエステルの溶解に用いる溶剤としては、該液晶ポリマーを溶解できるものであれば特に限定されないが、下記一般式(I)で表されるフェノール化合物を30重量%以上含む溶剤が、常温または加熱下に該液晶ポリマーを溶解できるため好ましく、該フェノール化合物を60重量%以上含む溶剤がより好ましく、実質的に100重量%の該フェノール化合物を有機溶剤として用いることが、他成分と混合する必要がないためさらに好ましい。

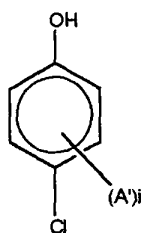


..... (I)

【0020】

また、該液晶ポリマーを比較的低温で溶解できることから、下記一般式(II)で表されるフェノール化合物を30重量%以上含む溶剤が好ましく、該フェノール化合物を60重量%以上含む溶剤がより好ましく、実質的に100重量%の該フェ

ノール化合物を有機溶剤として用いることが、他成分と混合する必要がないためさらに好ましい。



..... (II)

#### 【0021】

ここで、一般式 (I) 中、Aはハロゲン原子またはトリハロゲン化メチル基を表し、 $i$  は1～5の整数値を表す。 $i$  が2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子である一般式 (I) の例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子が塩素原子である一般式 (I) の例としては、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノールが挙げられ、溶解性の観点から *p*-クロロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素原子である一般式 (I) の例としては、3, 5-ビストリフルオロメチルフェノールが挙げられる。

#### 【0022】

*p*-クロロフェノールは、さらに置換基を有していてもよく、上記一般式 (II) で表されるフェノール化合物が、価格と入手性の観点から好ましい。

該フェノール化合物以外に溶剤に含まれる成分としては、溶液の保存時または後

述の流延時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ特に限定されないが、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素化合物との混合物が、価格と入手性の観点から好ましい。

## 【0023】

芳香族液晶ポリエステルの添加量は、上記の溶剤100重量部に対して、0.5～100重量部が好ましく、作業性あるいは経済性の観点から1～50重量部がより好ましく、3～10重量部がさらに好ましい。0.5重量部未満であると生産効率が低下する傾向があり、100重量部を超えると溶解が困難になる傾向がある。

## 【0024】

本発明に使用されるフィラーとしては、公知のものを使用でき、例えば、エポキシ樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、尿素樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末などの有機系フィラー、シリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機フィラーなどを挙げることができる。これらの中で、シリカが好ましい。

シリカとしては、湿式法、乾式法などで製造された、各種合成シリカ、珪石を破碎した破碎シリカ、一度溶融させた溶融シリカなど種々のものが挙げられる。

## 【0025】

フィラーの配合量は、フィラーの含有量が全樹脂固形分の5重量%ないし70重量%となるように配合することが好ましい。フィラーの配合量が70重量%を超えると、芳香族液晶ポリエステルの強靱性が付与されないため、絶縁性樹脂が脆弱になる傾向があり、また5重量%未満では、線膨張率の改善効果が低い傾向がある。

## 【0026】

フィラーの平均粒径は、0.1以上10 $\mu$ m以下であることが好ましい。平均粒径が0.1 $\mu$ m未満であると、フィラー同士が凝集しやすくなり、樹脂溶液（ワニス）の粘度が上昇するため、取り扱い難くなり、作業性が低下する傾向がある。平均粒径が10 $\mu$ mを超えると、表面粗化工程を含む場合には、粗化面が粗くなりすぎて、配線パターンのファインパターン化に適さない傾向がある。

## 【0027】

本発明の絶縁性樹脂溶液組成物は、フィラーを含有しているので、例えば、多層プリント配線板の製造に用いた場合、該組成物から得られる絶縁層の線膨張率が低い、該組成物から得られる絶縁層と電解メッキ層との密着性が向上するなどの優れた性能を有する。

## 【0028】

本発明の絶縁性樹脂溶液組成物には、必要に応じて、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤及び着色用顔料等を添加してもよい。

## 【0029】

また、本発明の絶縁性樹脂溶液組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂などの熱硬化性樹脂を少なくとも一種添加してもよい。

## 【0030】

本発明の絶縁性樹脂溶液組成物は、芳香族ポリマーを溶解した溶液を、必要に応じて、フィルターなどによってろ過し、溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、フィラーを添加することにより得ることができる。

## 【0031】

また、該溶液組成物をテフロン（R）、金属、ガラスなどからなる表面平坦かつ均一な支持体などの上に流延し、その後溶媒を除去した後に、支持基板から剥離することによって、フィルムあるいは膜を製造することができる。得られたフィルムあるいは膜には、必要に応じて、熱処理を行なってもよい。

## 【0032】

溶媒を除去する方法としては、特に限定されないが、溶媒を蒸発させることにより行うことが好ましく、例えば、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられる。中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱して蒸発させることが好ましく、通風し



つつ加熱して蒸発させることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

次に、本発明の絶縁性樹脂溶液組成物を用いた多層プリント配線板の好ましい製造方法の 1 例として、いわゆるビルドアップ工法について説明する。

【 0 0 3 4 】

まず、第 1 の配線パターンを有する基板を用意する。

該基板としては、例えば、プラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板等が挙げられ、具体的には、ガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、アラミド繊維不織布基板、液晶ポリマー基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミド基板等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

次に、第 1 の配線パターンを有する基板に、本発明の絶縁性樹脂溶液組成物を塗布した後、溶媒を除去することにより、絶縁層を形成する。

本発明の絶縁性樹脂溶液組成物は、必要に応じて、フィルターなどによりろ過し、溶液中に含まれる微細な異物を除去した後、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により第 1 の配線パターンを有する基板に塗布される。

【 0 0 3 6 】

溶媒を除去する方法としては、特に限定されないが、溶媒を蒸発させることにより行うことが好ましく、加熱、減圧、通風などの方法による蒸発が挙げられる。中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱により溶剤を蒸発させることが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発させることがより好ましい。

加熱は、80 ないし 100℃で 30 分ないし 2 時間予備乾燥を行い、180 ないし 250℃で 30 分ないし 4 時間熱処理を行うことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の絶縁性樹脂溶液組成物から前記した方法によりフィルムまたは膜を製造して、該フィルムまたは膜を基板に貼り付けることにより、絶縁層を形成することもできる。フィルムを貼り付ける方法は、特に限定されないが、加熱圧

着、真空ラミネートなどの方法が生産性、密着性の観点から好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

このようにして得られた絶縁層は、通常、20～100  $\mu$ m 程度の厚みであるが、特に高い絶縁性が要求される場合には、それ100  $\mu$ m 以上に厚くしてもよい。  
該絶縁層の表面は、必要に応じて、研磨を行なってもよく、酸あるいは酸化剤などの薬液、紫外線、プラズマ照射などによる処理を行なってもよい。

## 【 0 0 3 9 】

第1の配線パターンとの電氣的接続をとるために、絶縁層に、例えば、レーザーなどによりバイアホールを形成することができる。バイアホールは、絶縁層上に下記の無電解めっき金属層を形成する前に形成されることが好ましい。  
使用されるレーザーとしては、CO<sub>2</sub>レーザー、UV/YAGレーザー、エキシマーレーザーなどが挙げられる。レーザーを用いると、いわゆるフォトリソグラフによりバイアホールを形成するよりもさらにサイズの小さいバイアホールを得ることができるため好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

その後、絶縁層に、無電解めっき及び電解めっきを施すことにより、第2の配線パターンを形成するための金属層を形成する。無電解めっきとしては、例えば、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきなどが挙げられる。なお、無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解あるいは電解めっきを行ったり、はんだをコートしてもよい。

## 【 0 0 4 1 】

得られた無電解めっき金属層を電極として電解めっきを行うことにより、無電解めっき金属層上に電解めっき金属層を形成することができる。  
電解めっきとしては、例えば、電解銅めっき、電解ニッケルめっき、電解金めっき、電解銀めっき、電解錫めっきなどが挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

得られた電解めっき金属層をパターニングすることにより第2の配線パターンを形成することができる。

また、電解めっき金属層をパターニングした後、電解めっきを行うことにより第

2の配線パターンを得ることもできる（セミアディティブ法）。

【0043】

このようにして得られた第2の配線パターン上に、上述の工程を繰り返し適用することにより配線を積層することができる。このようなビルドアップ工法を用いることにより、微細な多層配線板を容易に形成することができる。

【0044】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

【0045】

合成例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 141 g (1.02モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3 g (0.34モル)、イソフタル酸 56.5 g (0.34モル) 及び無水酢酸 191 g (1.87モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流した。

その後、留出する副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下260℃で10時間保持し、固層で重合反応を行い、芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。

【0046】

実施例1

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末1gをp-クロロフェノール9gに加え、120℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液を得た。この溶液に、シリカフィラー（1-FX/龍森社製商品名）1gを加え攪拌及び脱泡し、絶縁性樹脂溶液組成物を得た。

【0047】

絶縁性樹脂溶液組成物をガラス基板上に流延し、通風オーブン中100℃で1時間溶媒を蒸発させた後、さらに190℃で1時間熱処理した結果、厚さ30 $\mu$ mのフィルムを得た。簡易分子配向計（王子測定機器製MOA-5012）により、配向パターンを測定し、縦方向（分子の流れ方向）配向（MD）と横方向配向（TD）の比を測定した。結果を表1に示す。

## 【0048】

また、得られたフィルムについて、セイコー電子工業（株）製TMA120を用いて線膨張率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0049】

図1(a)に示すように、まず黒化処理を施した銅配線パターン2を両面に有するガラスエポキシ基板1を用意した。図1(b)に示すように、基板1上に、上述の絶縁性樹脂組成物をバーコーターにて約30 $\mu$ mの厚さに塗布し、乾燥オーブンをを用いて100℃で1時間、続けて190℃で1時間熱処理を行い、樹脂絶縁層3を形成した。

## 【0050】

図1(c)に示すように、上記樹脂絶縁層3表面にUV-YAGレーザー加工により、バイアホール5を開け、銅配線パターン2まで到達させた。その後、図1(d)に示すようにプラズマにより表面処理をした後、無電解めっきを行った。

## 【0051】

図1(e)に示すように、得られた無電解めっき層4を電極として電気めっきを施し、厚さ18 $\mu$ mの銅めっき層6を形成し、試験サンプルを得た。なお図6(f)に示すように、銅めっき層をエッチング液を用いてエッチングすることにより多層プリント配線板を得た。

## 【0052】

この例では基板の片面のみに配線を形成したが、両面に配線を形成することも可能である。

## 【0053】

得られたサンプルについて、以下の試験を行った。結果を表1に示す。

## 【0054】

## 密着強度試験

JIS-C6481に基づき1cm幅のパターンの90度剥離試験を行なった。

【0055】

## 微細導体層形成能試験

樹脂絶縁層上にライン/スペース=15 $\mu$ m/15 $\mu$ mの微細パターンをセミアディティブ法により形成し、光学顕微鏡にてパターン形状の観察を行った。配線パターンのトップからボトム欠損のないものを良好、特にボトムエッジ部分の一部が欠けたものをエッジ部分の欠損、さらに程度の悪いものを不良と評価した。

【0056】

## 冷熱衝撃試験

-65℃～150℃で1000サイクルの冷熱衝撃試験を行い、絶縁性樹脂層上のクラックの有無を観察した。

【0057】

## 絶縁信頼性試験

直径1cm $\phi$ の対向電極パターンを用いて、121℃、85℃、20Vの条件下で100時間の絶縁抵抗値の測定を行い、抵抗値が10<sup>6</sup> $\Omega$ 以上を維持したものを合格と判定した。

【0058】

## リフロー信頼性試験

各種導体パターンを設けた基板をJEDEC LEVEL 1 条件下で吸湿保存の前処理を行った後、260℃の温度でハンダリフロー試験を5回を行い、パターン剥離などの不具合を観察した。全ての試験で剥離が生じたものをOKとし、4ないし5回目の試験でパターンが剥離した場合をパターン剥離小、1ないし3回目のパターンで剥離した場合を剥離大として、各々評価した。

【0059】

## 比較例1

合成例1により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末1gをp-クロロフェノール9gに加え、120℃に加熱した結果、完全に溶解し透明な溶液を得た。この溶液を用いて、実施例1と同様にして分子配向、線膨張率の測定を行った。また

実施例 1 と同様にしてプリント配線板の作成、評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 6 0 】

##### 比較例 2

特開平 9-286907 の実施例 1 に記載の方法に準じて作製したインフレーション成形フィルム（厚み：25  $\mu$  m）について、分子配向、線膨張率の測定を行った。また 320℃・50kg/cm<sup>2</sup> で 10 分間ガラスエポキシ基板 1 に加熱圧着して、実施例 1 と同様な方法でプリント配線板の作成、評価を行った。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

|                | 実施例 1    | 比較例 1     | 比較例 2        |
|----------------|----------|-----------|--------------|
| 分子配向 (TD/MD)   | 1.0      | 1.0       | 1.43         |
| 線膨張率 (50—100℃) |          |           |              |
| MD方向           | 44ppm/℃  | 118ppm/℃  | -20ppm/℃     |
| TD方向           | 44ppm/℃  | 118 ppm/℃ | 30ppm/℃      |
| 密着強度           | 0.8kg/cm | 0.6kg/cm  | 0.2 kg/cm    |
| 微細導体形成能力       | 良好       | 良好        | エッジ部分に<br>欠損 |
| 冷熱衝撃試験         | ○        | ○         | ○            |
| 絶縁信頼性試験        | 合格       | 合格        | ○            |
| リフロー信頼性        | OK       | OK        | パターン剥離<br>小  |

【 0 0 6 2 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、容易に低温で多層化することができ、しかも異方性が小さく、低熱膨張性にも優れた多層プリント配線板を製造し得る絶縁性樹脂組成物を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

多層プリント配線板の製造方法の一例を説明するための図である。

## 【図 2】

多層プリント配線板の製造工程の一例を説明するためのブロック図である。

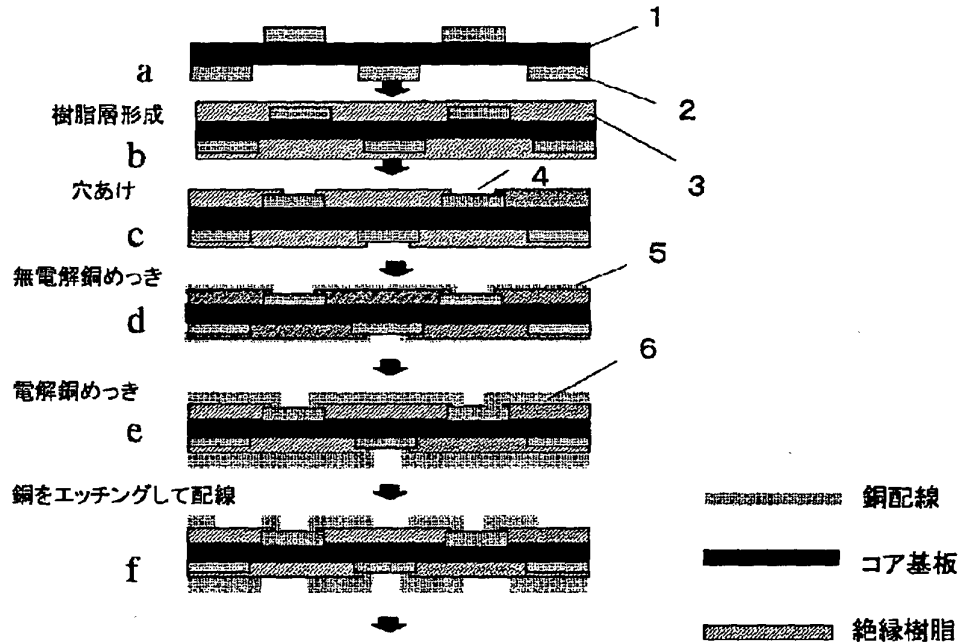
## 【符号の説明】

- 1 : 基材
- 2, 7 : 配線パターン
- 3 : 絶縁性樹脂層
- 4 : バイアホール
- 5 : 無電解めっき層
- 6 : 電解めっき層

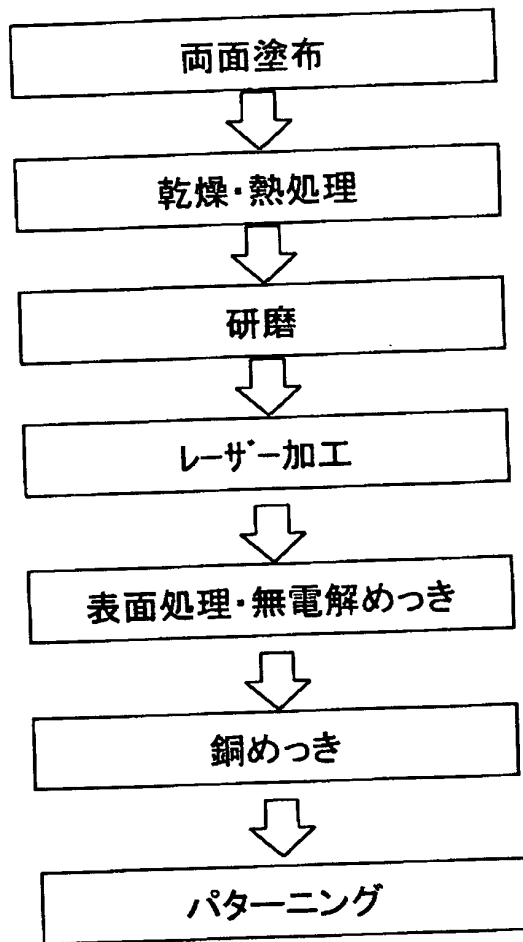


【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

容易に低温で多層化することが可能で、しかも異方性が小さいため寸法安定性に優れた絶縁性樹脂を製造し得る絶縁性樹脂溶液組成物、およびそれを用いた多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】

芳香族液晶ポリエステル、芳香族液晶ポリエステルを溶解し得る有機溶剤、フィラーを含有してなる絶縁性樹脂溶液組成物。

配線パターンを有する基材上に形成された上記の絶縁性樹脂溶液組成物からなる絶縁層、および該配線パターンと電氣的に接続するように該絶縁層上に形成された別の配線パターンを具備してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日         |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| 氏 名      | 住友化学工業株式会社          |